

See English Equivalent EP 0 567 079

Curable resin composition.

Publication number: JP5295084

Publication date: 1993-11-09

Inventor: MORITA YOSHIJI; YOKOYAMA MORIYASU

Applicant: DOW CORNING TORAY SILICONE

Classification:

- international: C08G59/00; C08G59/30; C08L61/06; C08L63/00;
C08L79/08; C08L83/06; C08L83/14; C08L101/00;
C08G59/00; C08L61/00; C08L63/00; C08L79/00;
C08L83/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08G59/30;
C08L63/00

- European: C08G59/30F; C08L83/06; C08L83/14; C08L101/00

Application number: JP19920128081 19920421

Priority number(s): JP19920128081 19920421

Also published as:



EP0567079 (A1)

EP0567079 (B1)

Report a data error here

Abstract of JP5295084

PURPOSE:To obtain the subject composition having excellent flowability and giving a cured resin having excellent flexibility and adhesivity by compounding a curable resin with a specific amount of an organopolysiloxane having an epoxy-containing organic group. **CONSTITUTION:**The objective composition can be produced by uniformly mixing (A) 100 pts.wt. of a curable material (preferably epoxy resin, phenolic resin, etc.,) with (B) 0.1-500 pts.wt. of a compound of the formula [R<1> is a univalent hydrocarbon group excluding alkenyl; R<2> is H or a univalent hydrocarbon group excluding alkenyl; R<3> is an epoxy-containing organic group or an alkoxysilylalkyl; (a) is ≥ 0 ; (b) and (c) are positive numbers; a/c is 0-4; b/c is 0.05-4; (a+b)/c is 0.2-4] using a single screw or twin-screw continuous mixer, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-295084

(43) 公開日 平成5年(1993)11月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/30	N H R	8416-4 J		
C 0 8 L 63/00	N J S	8830-4 J		
	N J W	8830-4 J		
	N K A	8830-4 J		
	N K B	8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 13 頁)

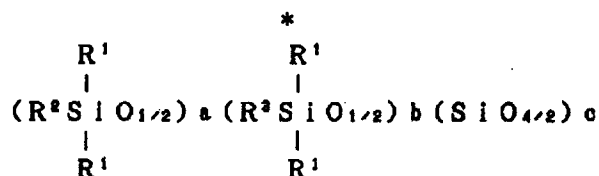
(21) 出願番号	特願平4-128081	(71) 出願人	000110077 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号
(22) 出願日	平成4年(1992)4月21日	(72) 発明者	森田 好次 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内
		(72) 発明者	横山 龍樹 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 流動性に優れ、硬化して可撓性および接着性に優れた硬化樹脂となる硬化性樹脂組成物を提供することにある。

* 【構成】 (A) 硬化性樹脂 100重量部および(B)一般式：
【化1】



{式中、R¹はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、R²はアルケニル基を除く一価炭化水素基または水素原子であり、R³はエポキシ基含有有機基またはアルコキシシリルアルキル基であり、またaは0または正数であり、bは正数であり、cは正数であり、a/cは0

～4の数であり、b/cは0.05～4の数であり、かつ(a+b)/cは0.2～4の数である。}で表される、エポキシ基含有有機基を有するオルガノポリシロキサン0.1～500重量部からなる硬化性樹脂組成物。

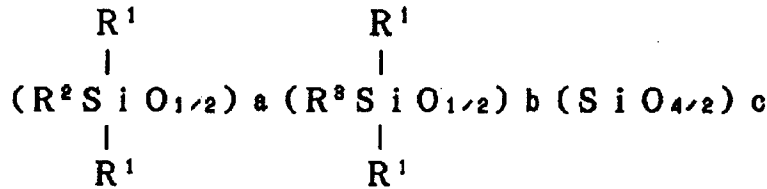
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)硬化性樹脂

100重量部



{式中、R¹はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、R²はアルケニル基を除く一価炭化水素基または水素原子であり、R³はエポキシ基含有有機基またはアルコキシシリルアルキル基であり、またaは0または正数であり、bは正数であり、cは正数であり、a/cは0~4の数であり、b/cは0.05~4の数であり、かつ(a+b)/cは0.2~4の数である。}で表される、エポキシ基含有有機基を有するオルガノポリシロキサン

0.1~500重量部

からなる硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 (A)成分の硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂およびシリコン樹脂からなる群から選択される硬化性樹脂である請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、硬化性樹脂組成物に関し、詳しくは、硬化前は流動性が優れ、硬化後は可撓性および接着性が優れた硬化樹脂となる、硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】硬化性樹脂組成物は、これを硬化して得られた硬化樹脂が、誘電特性、体積抵抗率および絶縁破壊強度等の電気的特性あるいは曲げ強度、圧縮強度および衝撃強度等の機械的特性に優れているため、電気・電子素子用封止樹脂、接着剤、FRP用樹脂等に使用されている。

【0003】硬化性樹脂組成物は、これを硬化して得られた硬化樹脂が一般に剛直で可撓性に乏しく、また硬化時の硬化収縮率が大きいため、これを電気・電子素子用封止樹脂として使用すると、電気・電子素子に対して大きな応力が加わるため、硬化樹脂自体に亀裂を生じたり、あるいは電気・電子素子を破壊したり、また硬化樹脂の電気・電子素子に対する接着性が低いため、電気・電子素子と硬化樹脂との間に隙間を生じたりするという問題があった。また、硬化性樹脂組成物は、これを硬化して得られた硬化樹脂の熱膨張係数が電気・電子素子の熱膨張係数に対して大きいため、樹脂封止電気・電子素子がヒートサイクルを受けると、電気・電子素子に対して大きな応力が加わるため、硬化樹脂自体に亀裂を生じ

*および、(B)一般式：

【化1】

たり、あるいは電気・電子素子を破壊したり、また硬化樹脂の電気・電子素子に対する接着性が低いため、電気・電子素子と硬化樹脂との間に隙間を生じたりするという問題があった。さらに、硬化性樹脂組成物の硬化収縮あるいは熱膨張収縮によって生じた亀裂または硬化樹脂と電気・電子素子との隙間に水が侵入することにより、樹脂封止電気・電子素子の劣化を促進するという問題があった。

【0004】このように、硬化性樹脂組成物において、硬化樹脂を低応力化するために硬化樹脂の可撓性を向上させたり、また硬化樹脂の電気・電子素子に対する接着性を向上させてなる種々の硬化性樹脂組成物が提案されている。例えば、エポキシ樹脂、メチルフェニルポリシロキサン、エポキシ基を有する二官能性シロキサン単位(D単位)と三官能性シロキサン単位(T単位)からなるオルガノポリシロキサン、無機質充填剤および硬化用触媒からなる硬化性樹脂組成物(特開昭56-145942号公報参照)、エポキシ樹脂、エポキシまたはアミノ基および水酸基または加水分解可能な基をそれぞれ少なくとも1個有する、一官能性シロキサン単位(M単位)または三官能性シロキサン単位(T単位)と二官能性シロキサン単位(D単位)からなるオルガノポリシロキサン、硬化剤および無機質充填剤からなる硬化性樹脂組成物(特開昭56-136816号公報参照)、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、分子鎖側鎖にエポキシ基とポリオキシアルキレン基を有するジメチルポリシロキサンからなる硬化性樹脂組成物(特開昭60-58425号公報参照)、および硬化性樹脂とシリコンゴム球状微粉体からなる硬化性樹脂組成物(特開昭64-51467号公報参照)が提案されている。

【0005】しかし、特開昭56-145942号公報および特開昭56-136816号公報により提案された硬化性樹脂組成物は、二官能性シロキサン単位(D単位)を必須とするオルガノポリシロキサンを使用しているので、得られた硬化樹脂のガラス転移点(Tg)が低下するという欠点があり、特に、エポキシ基を有する(CH₃)₂SiO_{2/2}単位(D単位)からなるオルガノポリシロキサンをロキサンを使用する場合は顕著であった。特開昭60-58425号公報により提案された硬化性樹脂組成物は、分子鎖側鎖にエポキシ基とポリオキシアルキレン基を有するジメチルポリシロキサンを使用

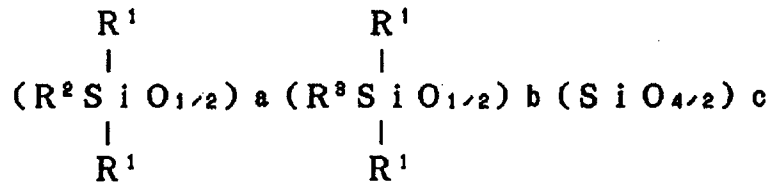
3

するため、得られた硬化樹脂は吸水性が大きく、電気・電子素子用封止樹脂としては適さないという欠点があった。さらに、特開昭64-51467号公報により提案された硬化性樹脂組成物は、これを硬化して得られた硬化樹脂の可撓性が優れるものの、硬化性樹脂組成物の流動性が悪いため、電気・電子素子を樹脂封止する作業性が悪く、さらにこの硬化樹脂は電気・電子素子に対する接着性が悪いという欠点があった。

【0006】

本発明は、(A)硬化性樹脂

および、(B)一般式：



{式中、 R^1 はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、 R^2 はアルケニル基を除く一価炭化水素基または水素原子であり、 R^3 はエポキシ基含有有機基またはアルコキシシリルアルキル基であり、また a は0または正数であり、 b は正数であり、 c は正数であり、 a/c は0~4の数であり、 b/c は0.05~4の数であり、かつ $(a+b)/c$ は0.2~4の数である。}で表される、エポキシ基含有有機基を有するオルガノポリシロキサン

0.1~500重量部

からなる硬化性樹脂組成物に関する。

【0009】以下、本発明の硬化性樹脂組成物について詳細に説明する。

【0010】(A)成分は本発明の基材である、硬化性樹脂である。(A)成分としては、従来公知の硬化性樹脂を使用することができる。(A)成分として、具体的には、フェノール樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、キシレン樹脂、キシレン-ホルムアルデヒド樹脂、ケトン-ホルムアルデヒド樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、イミド樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アニリン樹脂、スルホン-アミド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂およびこれらの共重合体樹脂が例示され、上記例示の硬化性樹脂の1種もしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。特に、(A)成分としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂およびシリコーン樹脂からなる群から選択される硬化性樹脂であることが好ましい。なお、(A)成分は、その硬化手段が特に限定されず、熱により硬化する硬化性樹脂、紫外線または放射線等の高エネルギー線により硬化する硬化性樹脂、湿気により硬化する硬化性樹脂等が例示される。また、(A)成分は室温で液状または固体状のいずれの状態の硬化性樹脂であってもよい。

4

*【発明が解決しようとする問題点】本発明者らは、上記問題点を解決するため鋭意努力した結果、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明の目的は、硬化前は流動性が優れ、硬化後は可撓性および接着性が優れた硬化樹脂となる硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【問題点を解決するための手段およびその作用】

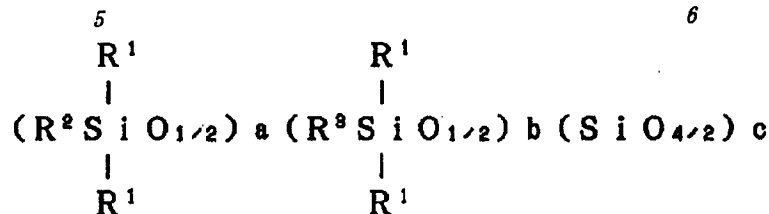
100重量部

※ ※【化2】

【0011】(A)成分には、上記例示の硬化性樹脂以外の成分として、硬化剤、硬化促進剤、充填剤、光増感剤、高級脂肪酸金属塩、エステル系ワックス、可塑剤等を配合することができる。硬化剤としては、具体的には、カルボン酸やスルホン酸等の有機酸およびその無水物、有機ヒドロキシ化合物、シラノール基、アルコキシ基またはハロゲン基等の基を有する有機ケイ素化合物、一級または二級のアミノ化合物を例示することができ、これらの一種または二種以上を組み合わせ使用することができる。また、硬化促進剤としては、具体的には、三級アミン化合物、アルミニウムやジルコニウム等の有機金属化合物、ホスフィン等の有機リン化合物、異環型アミン化合物、ホウ素錯化合物、有機アンモニウム塩、有機スルホニウム塩、有機過酸化物等が例示される。また、充填剤としては、具体的には、ガラス繊維、石綿、アルミナ繊維、アルミナとシリカを成分とするセラミック繊維、ボロン繊維、ジルコニア繊維、炭化ケイ素繊維、金属繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維、フェノール繊維、天然の動植物繊維等の繊維状充填剤、熔融シリカ、沈澱シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、酸化亜鉛、焼成クレイ、カーボンブラック、ガラスビーズ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、クレイ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、カオリン、雲母、ジルコニア等の粉粒体状充填剤およびこれらの混合物が例示される。

【0012】(B)成分は、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化して得られた硬化樹脂の可撓性を向上させ、かつ電気・電子素子に対する接着性を向上させるための成分であり、一般式：

【化3】



で表されるオルガノポリシロキサンである。上式中、 R^1 はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラールキル基；クロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等の置換アルキル基等が例示される。 R^2 はアルケニル基を除く一価炭化水素基または水素原子であり、アルケニル基を除く一価炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラールキル基；クロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等の置換アルキル基等が例示される。 R^3 はエポキシ基含有有機基またはアルコキシシリルアルキル基であり、エポキシ基含有有機基として、具体的には、グリシドキシエチル基、グリシドキシプロピル基、グリシドキシブチル基、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル基、3, 4-エポキシシクロヘキシルプロピル基、3, 4-エポキシノルボルネニルエチル基、2-(3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシル)-2-メチルエチル基等が例示され、またアルコキシシリルアルキル基として、具体的には、トリメトキシシリルエチル基、トリエトキシシリルエチル基、メチルジメトキシシリルエチル基、トリメトキシシリルプロピル基、トリエトキシシリルプロピル基、トリメトキシシリルブチル基、メチルジメトキシシリルプロピル基等が例示される。

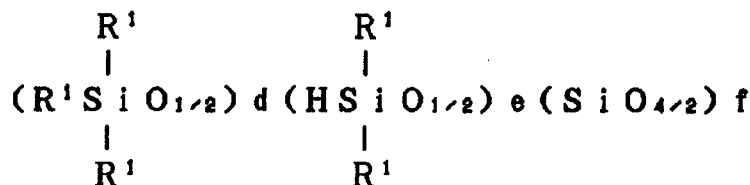
【0013】また、上式中、 a はエポキシ基含有有機基またはアルコキシシリルアルキル基を有しない一官能性*

*シロキサン単位(M単位)の数を示す0または正数であり、 b はエポキシ基含有有機基またはアルコキシシリルアルキル基を有する一官能性シロキサン単位(M単位)の数を示す正数であり、 c は四官能性シロキサン単位(Q単位)の数を示す正数であり、それぞれの比、 a/c は0~4の範囲の数であり、 b/c は0.05~4の範囲の数であり、かつ $(a+b)/c$ は0.2~4の範囲の数である。これは、四官能性シロキサン単位(Q単位)1個に対して、一官能性シロキサン単位(M単位)は4個をこえることはできず、また本発明において、(B)成分が(A)成分に対して相溶性が優れるために、エポキシ基含有有機基またはアルコキシシリルアルキル基を有する一官能性シロキサン単位(M単位)は、四官能性シロキサン単位(Q単位)1個に対して少なくとも0.05個であることが必要であるからである。(B)成分のオルガノポリシロキサンは室温で液状または固体状であり、その分子量は特に限定されないが、(A)成分との相溶性が良好であることから、500~500,000の範囲であることが好ましい。

【0014】本発明において、(B)成分のオルガノポリシロキサンは、エポキシ基含有有機基またはアルコキシシリルアルキル基を有するので、(A)成分の樹脂マトリックス中に取り込まれることにより、得られた硬化樹脂の可撓性が向上し、また(B)成分が SiO_2 単位(Q単位)からなるので、得られた硬化樹脂のガラス転移点(Tg)は悪化せず、耐熱性および難燃性に優れるという利点を有する。

【0015】上記(B)成分のオルガノポリシロキサンは、例えば、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下、一般式：

【化4】



{式中、 R^1 はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、 d は0または正数であり、 e は正数であり、 f は正数であり、 d/f は0~4の数であり、 e/f は0.05~4の数であり、かつ $(d+e)/f$ は0.2~4の数である。}で表される、ケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンとエポキシ基および脂肪族不飽和結合を有する有機化合物と任意量のアルコキシシ

リルアルケンを付加反応させることにより得ることができる。

【0016】(B)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.1~500重量部であり、好ましくは0.5~100重量部である。これは、(B)成分の配合量が、(A)成分100重量部に対して0.1重量部未満であると、硬化樹脂の低応力化に効果がないためであり、

また500重量部を超えると硬化樹脂の機械的強度が著しく低下するためである。

【0017】本発明の硬化性樹脂組成物は、(A)成分と(B)成分を均一に混合することにより得られる。(A)成分と(B)成分を混合する方法は特に限定されず、具体的には、(A)成分に直接(B)成分を配合する方法、(A)成分調製時に(B)成分を配合し、プレミックスした後、(A)成分に充填剤等の添加剤を配合する方法、(B)成分に(A)成分に配合する各種の添加剤を順次配合する方法が例示される。(A)成分と(B)成分を混合する混合装置としては、特に限定がなく、(A)成分または(B)成分が液状、固体状、粉状等の種々の形態により混合装置は選択されるが、具体的には、一軸または二軸の連続混合機、二本ロール、ロスミキサー、ニーダーミキサーが例示される。

【0018】本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化前には流動性に優れるので、トランスファーモールド、インジェクションモールド、ポットティング、キャストイング、粉体塗装、浸漬塗布、滴下等の方法により使用することができる。また、本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化後は可撓性および接着性に優れた硬化樹脂になるので、電気・電子素子を封止するための硬化性樹脂組成物、接着剤等に使用することができる。

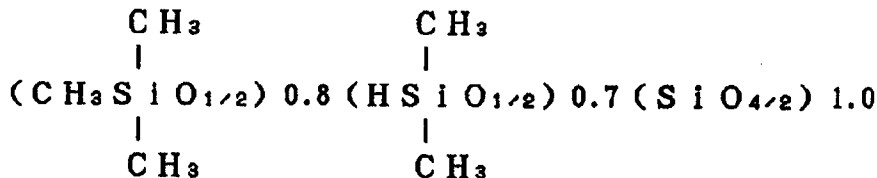
【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。なお、実施例中、粘度の値は25℃において測定した値であり、硬化性樹脂組成物および硬化樹脂の諸特性は以下に示す方法により測定した。

【0020】〇スパイラルフロー：EMMI規格に準じた方法により測定した。

〇成形収縮率：JIS-K-6911に準じた方法により測定した。

〇熱膨張率：5mm×5mm×16mmに成形した硬化樹脂を熱膨張計（真空理工社製DL-7000）を使*



で表されるオルガノポリシロキサン（粘度105センチポイズ、ケイ素原子結合水素原子の含有量0.40重量%）をトルエン中で、アリルグリシジルエーテル（オルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子のモル数に対して、アリルグリシジルエーテル中のアリル基のモル数は過剰量である。）を塩化白金酸触媒の存在下で反応させて、褐色透明なオルガノポリシロキサンを調製

*用して測定した。熱膨張率の値は、室温からガラス転移点までの値である。

〇ガラス転移点(Tg)：熱膨張率測定により測定した。

〇曲げ弾性率：JIS-K-6911に準じた方法により測定した。

〇吸水率：2インチ×0.5インチ×0.25インチに成形した硬化樹脂を温度121℃、湿度100%にして20時間加湿した後、その硬化樹脂の重量増加を測定することにより求めた。

〇バリ：深さ20μmの溝を使用して、バリ長さを測定した。

〇接着性：硬化性樹脂組成物を42アロイ板および銅板に挟み、これを硬化させた後、硬化樹脂を剥す際の接着性を○（良好）、×（不良）により判断した。

〇耐熱衝撃性：チップサイズ36mm²、パッケージ厚さ2.0mmの樹脂封止半導体素子20個を成形し、これを-196℃→+150℃で1分間のサイクルでヒートサイクル試験を行い、150サイクル後に封止樹脂表面を実体顕微鏡で観察して、表面にクラックの入った成形品の個数が5個以下である場合を○、6~10個である場合を△、11個以上である場合を×とした。

〇半田耐熱性：チップサイズ36mm²、パッケージ厚さ2.0mmの樹脂封止半導体素子20個を成形し、これを85℃で85%RH条件下にて72時間放置後、直ちに240℃の半田浴に1時間浸漬し、封止樹脂表面を実体顕微鏡で観察した。表面にクラックの入った成形品の個数が5個以下である場合を○、6~10個である場合を△、11個以上である場合を×とした。

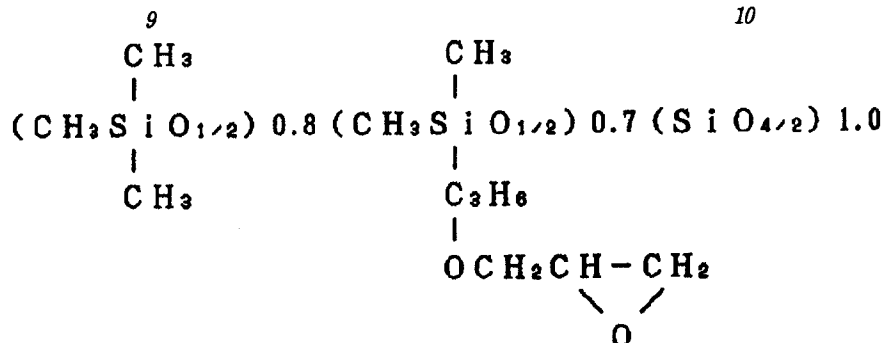
【0021】

【参考例1】攪拌装置、還流冷却管および温度計付きの四つ口フラスコに、式：

【化5】

した。このオルガノポリシロキサンの粘度は520センチポイズであり、エポキシ当量は420であった。このオルガノポリシロキサンは、¹H-核磁気共鳴スペクトル、¹³C-核磁気共鳴スペクトルおよび²⁹Si-核磁気共鳴スペクトルにより、下式で表されるオルガノポリシロキサンであることが確認された。

【化6】

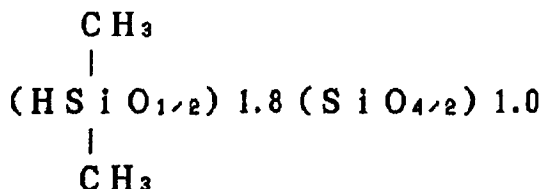


【0022】

*四つ口フラスコに、式：

【参考例2】 攪拌装置、還流冷却管および温度計付きの*

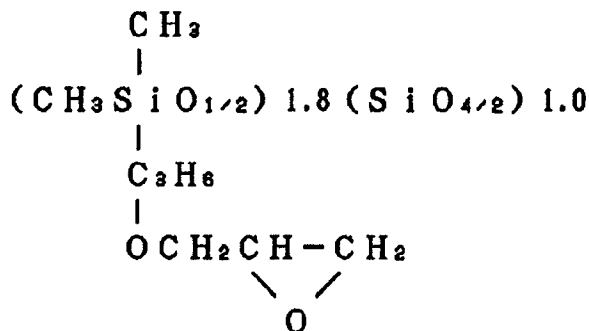
【化7】



で表されるオルガノポリシロキサン（粘度46センチボイズ、ケイ素原子結合水素原子の含有量0.92重量%）をトルエン中で、アリルグリシジルエーテル（オルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子のモル数に対してアリルグリシジルエーテル中のアリル基のモル数が過剰量である。）を塩化白金酸触媒の存在下で反応させて、褐色透明なオルガノポリシロキサンを調製し※

※た。このオルガノポリシロキサンの粘度は610センチボイズであり、エポキシ当量は370であった。このオルガノポリシロキサンは、 ^1H -核磁気共鳴スペクトル、 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルおよび ^{29}Si -核磁気共鳴スペクトルにより、下式で表されるオルガノポリシロキサンであることが確認された。

【化8】

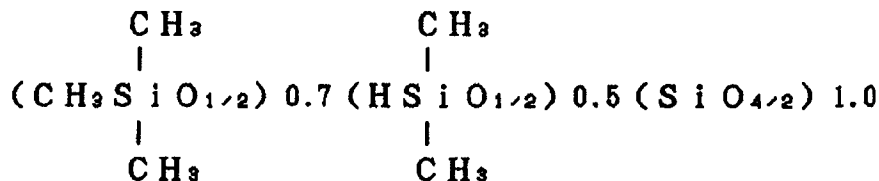


【0023】

★四つ口フラスコに、式：

【参考例3】 攪拌装置、還流冷却管および温度計付きの★

【化9】



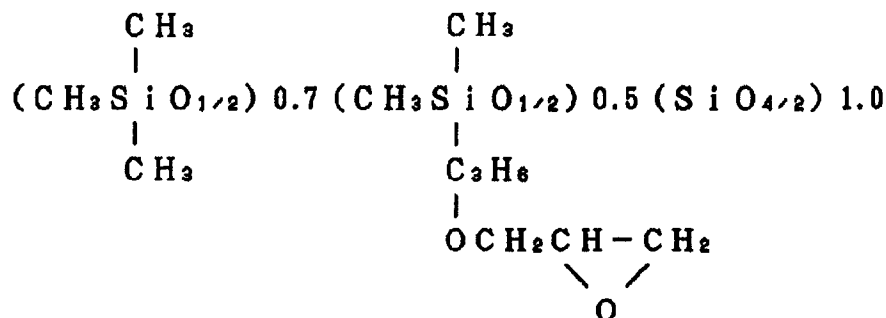
で表される粘稠なオルガノポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量0.33重量%）をトルエン中で、アリルグリシジルエーテル（オルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子のモル数に対してアリルグリシジルエーテル中のアリル基のモル数が過剰量である。）を塩化白金酸触媒の存在下で反応させて、褐色半

透明な水飴状のオルガノポリシロキサンを調製した。このオルガノポリシロキサンのエポキシ当量は1100であった。このオルガノポリシロキサンは、 ^1H -核磁気共鳴スペクトル、 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルおよび ^{29}Si -核磁気共鳴スペクトルにより、下式で表されるオルガノポリシロキサンであることが確認された。

11

12

【化10】

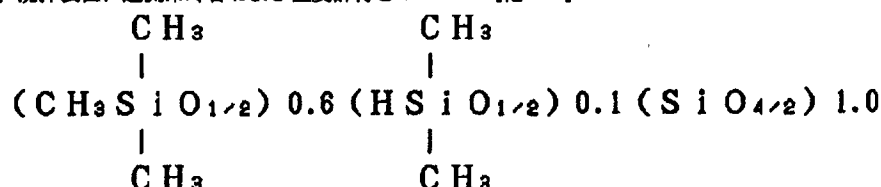


【0024】

*四つ口フラスコに、式：

【参考例4】攪拌装置、還流冷却管および温度計付きの*

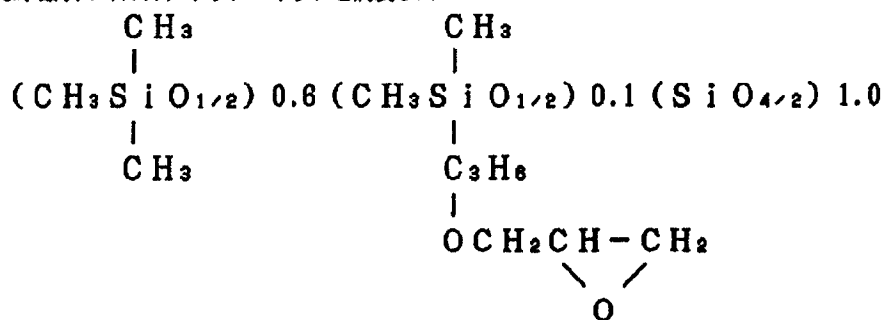
【化11】



で表されるオルガノポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量0.09重量%）の68重量%のトルエン溶液に、アリルグリシジルエーテル（オルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子のモル数に対してアリルグリシジルエーテル中のアリル基のモル数が過剰量である。）を塩化白金酸触媒の存在下で反応させて、褐色半透明な水船状のオルガノポリシロキサンを調製し※

20※た。このオルガノポリシロキサンのエポキシ当量は1290であった。このオルガノポリシロキサンは、 ^1H -核磁気共鳴スペクトル、 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルおよび ^{29}Si -核磁気共鳴スペクトルにより、下式で表されるオルガノポリシロキサンであることが確認された。

【化12】

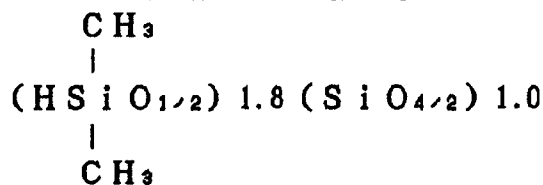


【0025】

★四つ口フラスコに、式：

【参考例5】攪拌装置、還流冷却管および温度計付きの★

【化13】



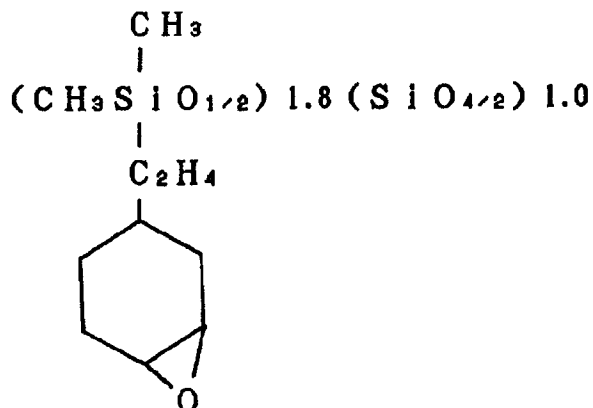
で表されるオルガノポリシロキサン（粘度46センチポイズ、ケイ素原子結合水素原子の含有量0.92重量%）をトルエン中で、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン（オルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子のモル数に対して、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン中のビニル基のモル数が過剰量

50である。）を塩化白金酸触媒の存在下で反応させて、褐色透明のオルガノポリシロキサンを調製した。このオルガノポリシロキサンの粘度は520センチポイズであり、エポキシ当量は230であった。このオルガノポリシロキサンは、 ^1H -核磁気共鳴スペクトル、 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルおよび ^{29}Si -核磁気共鳴スペクトル

13

14

により、下式で表されるオルガノポリシロキサンである * 【化14】
 ことが確認された。 *

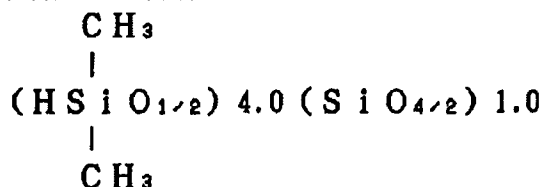


【0026】

※四つ口フラスコに、式：

【参考例6】 攪拌装置、還流冷却管および温度計付きの※

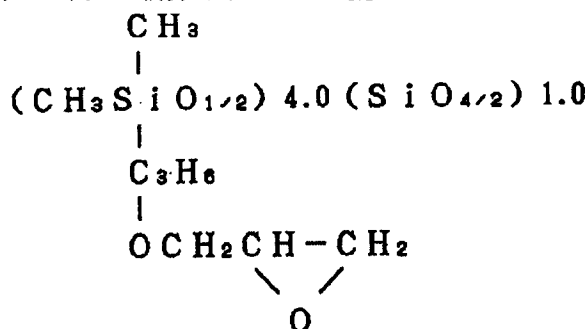
【化15】



で表されるオルガノポリシロキサン（沸点190℃、ケイ素原子結合水素原子の含有量1.22重量%）をトルエン中で、アリルグリシジルエーテル（オルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子のモル数に対して、アリルグリシジルエーテル中のアリル基のモル数が過剰量である。）を塩化白金酸触媒の存在下で反応させて、褐色透明のオルガノポリシロキサンを調製した。こ★

★のオルガノポリシロキサンの粘度は54センチポイズであり、エポキシ当量は205であった。このオルガノポリシロキサンは、 ^1H -核磁気共鳴スペクトル、 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルおよび ^{29}Si -核磁気共鳴スペクトルにより、下式で表されるオルガノポリシロキサンであることが確認された。

【化16】

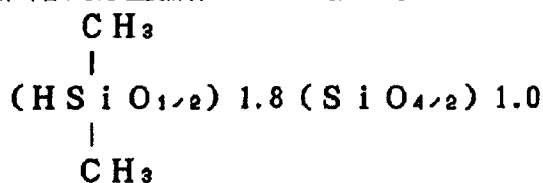


【0027】

☆四つ口フラスコに、式：

【参考例7】 攪拌装置、還流冷却管および温度計付きの☆

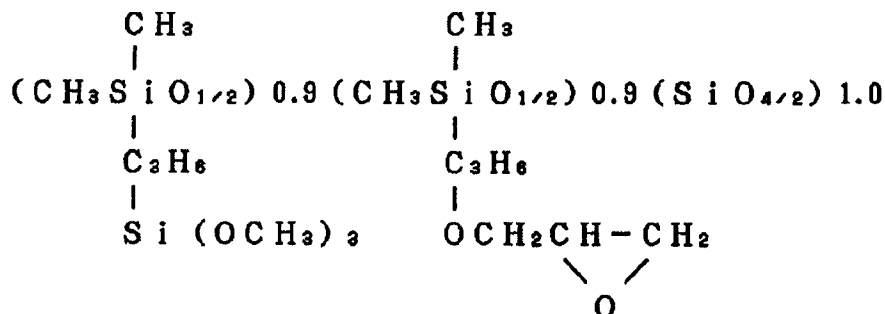
【化17】



で表されるオルガノポリシロキサン（粘度46センチポイズ、ケイ素原子結合水素原子の含有量0.92重量%）をトルエン中で、アリルグリシジルエーテルと同モルのアリルトリメトキシシラン（オルガノポリシロキサ

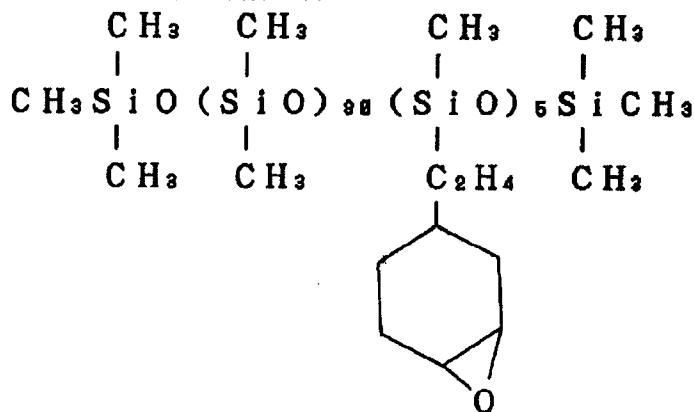
15

ン中のケイ素原子結合水素原子のモル数に対して、アリルグリシジルエーテルとアリルトリメトキシシラン中のアリル基のモル数は過剰量である。)を塩化白金酸触媒の存在下で反応させて、黄色透明のオルガノポリシロキサンを調製した。このオルガノポリシロキサンの粘度は200センチポイズである。このオルガノポリシロキサ*



【0028】

【実施例1】フェノールノボラック樹脂(軟化点80℃、水酸基当量100)35重量部、参考例1で調製したオルガノポリシロキサン3重量部、熔融石英粉末65重量部、ヘキサメチレンテトラミン4重量部およびカルナウバワックス1重量部を、90℃の加熱ロールで混練して、硬化性樹脂組成物を調製した。次いで、これを粉碎し、175℃、70kg/cm²の条件下で3分間トランスファ成形した。その後、硬化樹脂を150℃で2時間かけてポストキュアした。得られた硬化樹脂の諸特性を表※



【0030】

【比較例2】実施例1において、参考例1で調製したオルガノポリシロキサンを使用しない以外は実施例1と同様にして硬化性樹脂組成物を調製した。これを実施例1

16

*Nは、¹H-核磁気共鳴スペクトル、¹³C-核磁気共鳴スペクトルおよび²⁹Si-核磁気共鳴スペクトルにより、下式で表されるオルガノポリシロキサンであることが確認された。

【化18】

※1に示した。

【0029】

【比較例1】実施例1において、参考例1で調製したオルガノポリシロキサンの代わりに下式で表されるオルガノポリシロキサンを使用した以外は実施例1と同様にして硬化性樹脂組成物を調製した。これを実施例1と同様にして硬化させた。得られた硬化樹脂の諸特性を表1に示した。

【化19】

と同様にして硬化させた。得られた硬化樹脂の諸特性を表1に示した。

【0031】

【表1】

測定項目	本発明	比較例	
	実施例1	比較例1	比較例2
スパイラルフロー (インチ)	36	35	31
成形収縮率 (%)	0.22	0.20	0.31
熱膨張率 ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	1.10	1.05	1.50
ガラス転移点 ($^{\circ}\text{C}$)	155	135	156
曲げ弾性率 (kg/mm^2)	1210	1250	1350
吸水率 (%)	0.42	0.55	0.51

【0032】

【実施例2】 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 単位40モル%、 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ 単位10モル%、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 単位40モル%および $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}_{3/2}$ 単位10モル%からなり、Siに直結する水酸基を5重量%含有するメチルフェニルポリシロキサン樹脂13重量部とクレゾールノボラックエポキシ樹脂（軟化点80℃、エポキシ当量220）13重量部からなるシリコーンエポキシ樹脂に参考例2で調製したオルガノポリシロキサン2重量部、熔融石英粉末74重量部、アルミニウムアセチルアセトネート0.90重量部およびカルナウバワックス1重量部とを90℃の加熱ロールで混練して、硬化性樹脂組成物を得た。次いで、これを粉砕し、175℃、70 kg/cm^2 の条件下で2分間トランスファモールド成形した。その後、この硬化樹脂を180℃で12時間かけてポストキュアした。得られた硬化樹脂の諸特性を表2に示した。

【0033】

【実施例3】 実施例2において、参考例2で調製したオルガノポリシロキサンの代わりに参考例3で調製したオ

ルガノポリシロキサンを使用した以外は実施例2と同様にして、硬化性樹脂組成物を調製した。これを実施例2と同様にして硬化させた。得られた硬化樹脂の諸特性を表2に示した。

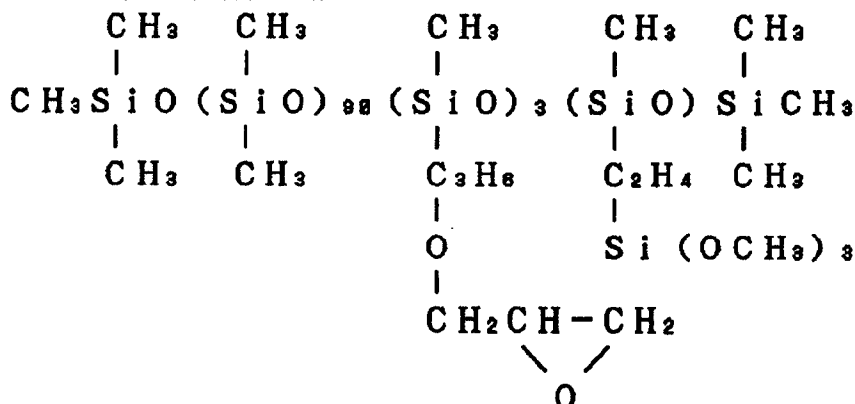
【0034】

【実施例4】 実施例2において、参考例2で調製したオルガノポリシロキサンの代わりに参考例4で調製したオルガノポリシロキサンを使用した以外は実施例2と同様にして、硬化性樹脂組成物を調製した。これを実施例2と同様にして硬化させた。得られた硬化樹脂の諸特性を表2に示した。

【0035】

【比較例3】 実施例2において、参考例2で調製したオルガノポリシロキサンの代わりに下式で表されるオルガノポリシロキサンを使用した以外は実施例2と同様にして硬化させた。得られた硬化樹脂の諸特性を表2に示した。

【化20】



【0036】

【比較例4】実施例2において、参考例2で調製したオルガノポリシロキサンを添加しない以外は実施例2と同様にして硬化性樹脂組成物を調製した。これを実施例2*

*と同様にして硬化させた。得られた硬化樹脂の諸特性を表2に示した。

【0037】

【表2】

測定項目	本 発 明			比 較 例	
	実施例2	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
スパイラルフロー(インチ)	46	43	41	40	35
成形収縮率 (%)	0.34	0.36	0.32	0.37	0.43
熱膨張率 ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	2.32	2.25	2.20	2.90	2.75
ガラス転移点 ($^{\circ}\text{C}$)	175	173	176	151	170
曲げ弾性率 (kg/mm^2)	1100	1120	1140	1250	1520
吸水率 (%)	0.43	0.41	0.40	0.56	0.47
バリ (mm)	4	5	3	15	4
接着性	○	○	○	△	×
耐熱衝撃性	○	○	○	△	×
半田耐熱性	○	○	○	×	×

【0038】

【実施例5】ビスマレイミド-トリアジン型の熱硬化性ポリイミド樹脂35重量部、参考例5で調製したオルガノポリシロキサン4重量部、溶融石英粉末65重量部、カルナウバワックス1重量部および安息香酸アルミニウム0.32重量部とを90℃の加熱ロールで混練し、硬化性樹脂組成物を調製した。次いで、これを粉碎して、220℃、70kg/cm²の条件下で4分間トランスファモールド成形した。その後、この硬化樹脂を230℃で3時間かけてポストキュアした。得られた硬化樹脂の諸特

性を表3に示した。

【0039】

【比較例5】実施例5において、参考例5で調製したオルガノポリシロキサンを使用しない以外は実施例5と同様にして硬化性樹脂組成物を調製した。これを実施例5と同様に硬化させた。この硬化樹脂の諸特性を表3に示した。

【0040】

【表3】

21

22

測定項目	本発明	比較例
	実施例5	比較例5
スパイラルフロー (インチ)	52	44
曲げ弾性率 (kg/mm ²)	980	1220
接着性	○	×

【0041】

【実施例6】オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂（軟化点80℃、エポキシ当量220）75重量部、溶融シリカ260重量部、カルナバウワックス1重量部、フェノールノボラック樹脂35重量部、トリフェニルフォスフィン0.6重量部、参考例6で調製したオルガノポリシロキサン5重量部を、90℃の加熱ロールで混練して、硬化性樹脂組成物を調製した。次いで、これを粉砕し、150℃、70kg/cm²の条件下で3分間トランスファモールド成形した。その後、この硬化樹脂を180℃で4時間かけてポストキュアした。得られた硬化樹脂の諸特性を表4に示した。

【0042】

【実施例7】実施例6において、参考例6で調製したオ*

*ルガノポリシロキサンの代わりに参考例7で調製したオルガノポリシロキサンを使用した以外は実施例6と同様にして硬化性樹脂組成物を調製した。これを実施例6と同様にして硬化させた。得られた硬化樹脂の諸特性を表4に示した。

【0043】

【比較例6】実施例6において、参考例6で調製したオルガノポリシロキサンを使用しない以外は実施例6と同様にして硬化性樹脂組成物を調製した。これを実施例6と同様にして硬化させた。得られた硬化樹脂の諸特性を表4に示した。

【0044】

【表4】

測定項目	本発明		比較例
	実施例6	実施例7	比較例6
スパイラルフロー (インチ)	73	70	56
熱膨張率 (×10 ⁻⁵ /℃)	2.70	2.65	2.67
ガラス転移点 (℃)	138	140	135
曲げ弾性率 (kg/mm ²)	1150	1210	1420
吸水率 (%)	0.49	0.52	0.53
接着性	○	△~○	×
耐熱衝撃性	○	○	×
半田耐熱性	○	○	×

【0045】

50 【発明の効果】本発明の硬化性樹脂組成物は、(B)成分

23

としてエポキシ基結合有機基を有するオルガノポリシロキサンを配合しているので、硬化前は流動性に優れ、こ

24

れを硬化して得られた硬化樹脂が可撓性および接着性に優れるという特徴を有する。